Ueber die

molekulare Umlagerung

der

Hydrazoverbindungen

unter dem Einfluss von Mineralsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Facultät

der

Universität Freiburg im Breisgau

von

Albert Müller

aus Mannheim.

HAMBURG 1883.

J. H. Meyer's Buchdruckerei, Grimm 14.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0183

Nachstehende Untersuchung wurde im chemischen Universitätslaboratorium des Herrn Professor Dr. Fittig auf Veranlassung des Herrn Privatdocenten Dr. G. Schultz ausgeführt.

Ich ergreife die Gelegenheit, meinen hochverehrten Lehrern meinen bleibenden Dank auszusprechen.

Das Studium der molekularen Umlagerungen unter dem Einfluss von Mineralsäuren ist auch auf die Derivate des Hydrazobenzols ausgedehnt worden. So erhielt A. Laubenheimer*) aus Dichlorhydrazobenzol (aus *m*-Chlornitrobenzol),

$$C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} (^3)\,Cl & Cl & (^3) \\ (^1)\,NH & —NH & (^1) \end{matrix} \right\} C_6H_4$$

beim Kochen mit concentrirter Salzsäure ein Dichlordiamidodiphenyl,

$$\begin{matrix} C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} (^1)\,NH_2 \\ (^3)\,Cl \end{matrix} \right. \\ | \\ C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} (^3)\,Cl \\ (^1)\,NH_2 \end{matrix} \right. \end{matrix}$$

S. Gabriel**) stellte in analoger Weise ein Dibromdiamidodiphenyl dar aus Dibromhydrazobenzol (aus *m*-Bromnitrobenzol). R. Schmitt und R. Möhlau***) beobachteten die Umlagerung von *o*-Hydrazophenetol in Diamidodiaethoxyl-diphenyl:

$$C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} (^2)\,OC_2H_5 & C_2H_5O\,(^2) \\ (^1)\,NH & ——NH \quad (^1) \end{matrix} \right\} C_6H_4 = \begin{matrix} C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} (^2)\,OC_2H_5 \\ (^1)\,NH_2 \end{matrix} \right. \\ | \\ C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} (^1)\,NH_2 \\ (^2)\,OC_2H_5 \end{matrix} \right. \end{matrix}$$

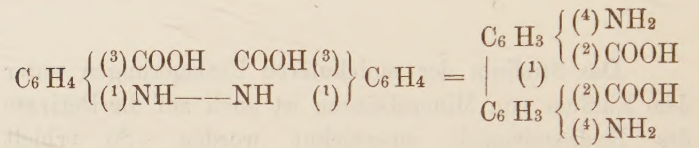
---

*) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 8, 1621.

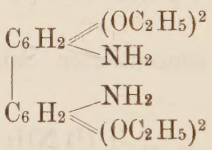
**) Daselbst 9, 1405.

***) Journal für praktische Chemie 18, 198.

Metahydrazobenzoësäure (aus *m*-Nitrobenzoësäure) verwandelt sich beim Kochen mit Salzsäure in Diamidodiphensäure*):

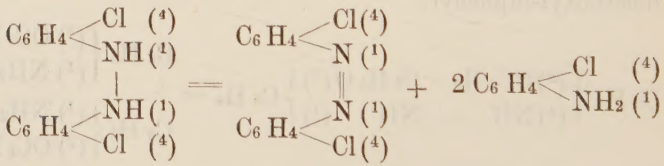


Endlich sei noch erwähnt, dass neuerdings R. Nietzki**) aus Hydrazodiaethylhydrochinon die entsprechende, in die Diphenylreihe gehörige Base, das Tetroxaethyldiamidodiphenyl,



erhalten hat.

Doch nicht alle Hydrazoverbindungen lassen sich mit derselben Leichtigkeit umlagern. So haben A. Kalm und K. Heumann***) aus *p*-Dichlorhydrazobenzol (aus *p*-Chlornitrobenzol) kein Benzidinderivat erhalten; dagegen konnten sie die Bildung eines Gemenges von *p*-Dichlorazobenzol und *p*-Chloranilin in quantitativem Verhältniss constatiren.



*) Ber. d. d. chem. Ges. 7, 1609; Ann, 196, 15; 203, 95.
**) Ann. 215, 148.
***) Ber. d. d. chem. Ges. 13, 1182.

Ebenso verhält sich die entsprechende Bromverbindung, während die Jodverbindung sich mit Salzsäure unter Abscheidung von Jod zersetzt.

A. Kalm und K. Heumann glauben, dieses verschiedene Verhalten der Hydrazokörper durch folgende Bemerkung erklären zu können:

»Das Nichtentstehen eines Benzidins dürfte (dagegen) gerade darin begründet sein, dass die Parastelle statt durch Wasserstoff im vorliegenden Falle durch ein negatives Chloratom eingenommen wird, welches fester an den Kohlenstoff gebunden ist und auch die Rolle des Wasserstoffs in einer zu bildenden Amidogruppe nicht zu übernehmen vermöchte.«

Dieser Auffassung könnte man nun gegenüberstellen die Bildung eines Tolidins aus *p*-Azotoluol und des *o*-Amido-*p*-amidodiphenyls (Diphenylins) aus Hydrazobenzol. Doch scheinen die beiden oben erwähnten Chemiker den Schwerpunkt der Frage dahin zu verlegen, dass eben die Parastelle durch ein negatives Chloratom ersetzt ist, während das Besetztsein der Parastelle durch eine Methylgruppe, wie ja schon Goldschmidt[1]) äusserte, der Benzidinbildung nicht im Wege steht.

Die von Kalm und Heumann vergebens gesuchte, gechlorte Base scheint nun dennoch zu enstehen, wenn man die Versuchsbedingungen so wählt, wie sie in der folgenden Abhandlung beschrieben sind.

Daraus geht hervor, dass die molekulare Umlagerung der Hydrazokörper in die entsprechenden Diphenylbasen selbst dann eintritt, wenn die zu den NH-Gruppen in der Parastellung befindlichen Wasserstoffatome durch andere Elemente oder Gruppen ersetzt sind.

In der hier anschliessenden Untersuchung habe ich die Bedingungen studirt, unter welchen die Umlagerung substituirter Azoverbindungen am besten von Statten geht. In dieser Richtung sind untersucht: Para- und Orthoazotoluol, dann ein neues, flüssiges Ortho-toluol-azo-metatoluol, ferner Para- und Meta-Dichlorazobenzol und endlich noch Acetylamido-azo-benzol.

I. Paraazotoluol.

$$C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} (^4)\,CH_3 & CH_3\,(^4) \\ (^1)\,N & = N \quad (^1) \end{matrix} \right\} C_6H_4$$

Das *p*-Azotoluol wurde nach verschiedenen Methoden dargestellt.

Es entsteht nach Melms*) durch gelinde Reduktion des festen *p*-Nitrotoluols vom Schmelzpunkt 54 °. Er löst zu diesem Zweck einen Theil der Verbindung in der zehnfachen Menge Alkohol auf und giebt nach und nach 22 Theile 4-procentiges Natriumamalgam zu. Die dabei entstehende Natronlauge wird durch Essigsäure abgestumpft.

Man erhält so ein ziemlich reines Azotoluol, das sich durch Schwerlöslichkeit in Alkohol von den in untergeordneter Menge entstehenden Nebenprodukten, wie Azoxytoluol, Hydrazotoluol und Paratoluidin, unterscheidet und leicht trennen lässt.

Perkin**) schlägt den umgekehrten Weg ein, indem er das feste *p*-Toluidin mit Chromsäure und Eisessig oxydirt.

Diese Methode hat den Vortheil, dass sie rasch zum Ziele führt und direkt ein vollkommen reines Produkt liefert. Doch ist die Ausbeute eine geringe; manchmal versagt auch die Reaktion und es entstehen unter theil-

*) Ber. d. d. chem. Ges. 3. 549.

**) Journal of the chem. soc. 37. 553.

weiser Verharzung der Masse schwarze Farbstoffe. Zur Darstellung grösserer Mengen Azotoluols ist daher diese Methode wenig qualifizirt. Nach meinen Erfahrungen wird die Verbindung am rationellsten durch Behandeln von *p*-Nitrotoluol mit Zinkstaub und Natronlauge erhalten. Zu diesem Zweck löst man 50 gr. Nitrotoluol in einer Lösung von ebenso viel Theilen festen Natronhydrats in 300 gr. Alkohol auf und fügt nach und nach 100 gr. Zinkstaub zu.

Die Lösung von *p*-Nitrotoluol in alkoholischem Natron nimmt eine intensiv rothe Farbe an. Giebt man nun Zinkstaub zu, so erwärmt sich das Gemisch von selbst, wobei die rothe Färbung in eine dunkelbraune übergeht. Man kocht alsdann die Masse ungefähr drei Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Beim Erkalten krystallisirt das Azotoluol in schönen, glänzenden, orangerothen Nadeln vom Schmelzpunkt 144° aus; die Ausbeute beträgt 20 % des angewandten Nitrotoluols.

Die beste Versuchsbedingung ist die, dass man die Reaktionsmasse von obiger Zusammensetzung unter sorgfältiger Abkühlung tüchtig schüttelt, über Nacht stehen lässt und dann erst drei Stunden lang auf dem Wasserbade kocht.

Die auf die eine oder die andere Weise erhaltenen Mutterlaugen werden eingedampft, wobei man als erste Krystallisationen noch Azotoluol und zuletzt nur Azoxytoluol erhält.

In nicht unbeträchtlicher Menge entsteht als Nebenprodukt ein braunes, amorphes Pulver, das weder in Alkohol noch in Ligroïn löslich ist. Dasselbe spaltet bei der Destillation mit Eisenfeile unter theilweiser Verkohlung sehr geringe Mengen Azotoluol ab.

Parahydrazotoluol.

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}(^4)\,CH_3 & CH_3\,(^4)\\ (^1)\,NH & -\,NH\,(^1)\end{matrix}\right\}C_6H_4$$

Diese Verbindung wurde dargestellt durch Erhitzen von *p*-Azotoluol mit alkoholischem Schwefelammonium im geschlossenen Gefäss auf 100 °. Nur auf diese Weise erhält man ein absolut reines Produkt. Stellt man die Verbindung so dar, dass man in die alkoholische und mit Ammoniak versetzte Lösung des Azokörpers Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung einleitet, so bemerkt man beim Aufkochen der klaren Lösung unter heftigem Stossen und Dunkelfärben der Masse eine plötzliche Abscheidung von Schwefel.

Parahydrazotoluol giebt sehr leicht die beiden Wasserstoffatome der Hydrazogruppe —NH—NH— ab und zerfällt beim Erhitzen in Azotoluol und *p*-Toluidin:

$$2\,C_6H_4\begin{matrix}CH_3 & CH_3\\ NH & -NH\end{matrix}C_6H_4 = C_6H_4\begin{matrix}CH_3 & CH_3\\ N & =N\end{matrix}C_6H_4 + 2\,C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\ NH_2\end{matrix}$$

Umwandlung des Parahydrazotoluols in Paratolidin.

Melms*) erhielt das schwefelsaure *p*-Tolidin durch Einleiten von schwefliger Säure in eine alkoholische Lösung von Hydrazotoluol; besser soll nach Goldschmidt**) verdünnte Schwefelsäure wirken.

*) Ber. der deutschen chem. Gesellschaft 3. 550.

**) daselbst 11. 1624.

Während Barsilowsky*) auf die letztere Art ebenfalls etwas Tolidin erhalten hat, konnte Melms nur eine Spaltung des Hydrazotoluols in Azotoluol und *p*-Toluidin constatiren. Um in diese wiedersprechenden Angaben Klarheit zu bringen, prüfte ich die sämmtlichen Methoden und kam zu dem Schluss, dass die Hydrozoverbindung hierbei zum grössten Theil in Azotoluol und *p*-Toluidin übergeführt und nur ein ganz geringer Theil die molekulare Umlagerung in das isomere Tolidin erfährt.

Diese sämmtlichen Methoden sind somit zur Darstellung der Base nicht geeignet.

Ich versuchte deshalb auf einem anderen Weg zu dieser Verbindung zu gelangen und fand, dass man am besten in der Weise verfährt — ähnlich wie bei der Darstellung des Benzidins — wenn man direkt vom Azotoluol ausgeht und auf dieses Zinnchlorür folgendermassen einwirken lässt:

Man übergiesst 10 gr. der Azoverbindung mit 100 gr. Alkohol, giebt 100 cc. einer stark sauren Lösung von Zinnchlorür (200 gr. Zinn in 1 Liter concentrirter Salzsäure) und einige Tropfen conc. Schwefelsäure zu. Nach acht- bis vierzehntägigem Stehen sind die rothen Nadeln von Azotoluol fast gänzlich verschwunden. Man filtrirt von etwa nicht in Lösung gegangenem Azotoluol ab, fällt im Filtrat die entstandene Base und das Zinn mit Natronlauge, kocht auf, filtrirt wieder, wobei man beim Erkalten des alkoholischen Filtrats die Base in farblosen, silberglänzenden Blättchen erhält.

Die reine Base lässt sich leicht aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren, ohne dass sie hierbei eine

*) Journal der russischen chem. Gesellschaft 10. 60.

dunklere Färbung annimmt. Ich fand den Schmelzpunkt bei 103 ° C. in Uebereinstimmung mit den Angaben von Melms und Barsilowsky.

Analyse:

0,1756 gr. Subst. gaben 0,5125 gr. CO_2 und 0,1198 gr. H_2O.

		Berechnet:	Gefunden:
C	=	79,245	79,555
H	=	7,547	7,574
N	=	13,208	—
		100,000	

Ditolyl $\begin{matrix} C_6H_4—CH_3 \\ | \\ C_6H_4—CH_3 \end{matrix}$ aus Paratolidin.

Zur Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes wurde das Tolidin in wenig absolutem Alkohol gelöst und zu dieser Lösung allmälig eine Lösung von salpetriger Säure in Alkohol zugegeben, wobei eine tiefrothe Färbung eintritt. Zu Anfang der Operation muss für gute Abkühlung Sorge getragen werden, da sonst die Reaktion in Folge der Stickstoffentwickelung zu heftig wird, was leicht die Verharzung der ganzen Masse veranlassen kann.

Ist die Stickstoffentwickelung zu Ende, so wird der Alkohol abdestillirt, das zurückbleibende, rothe Oel in Wasser — welches alkalisch gemacht wurde, um etwa gebildete Phenole zu binden — gegossen und destillirt. Mit den Wasserdämpfen ging ein schwach gelblich gefärbter, fester Körper über, der sich theilweise schon im Kühlrohr absetzte.

Derselbe erwies sich als frei von Stickstoff. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in feinen Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 91 °.

Die Elementaranalyse gab Zahlen, die genau auf die Zusammensetzung eines Ditolyls $C_{14}H_{14}$ passen.

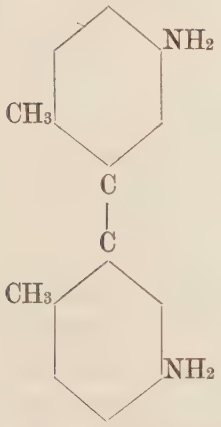
0,2520 gr. Subst. gaben 0,8519 CO_2 und 0,1811 H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C =	92,308	92,190
H =	7,692	7,976
	100,000	100,166

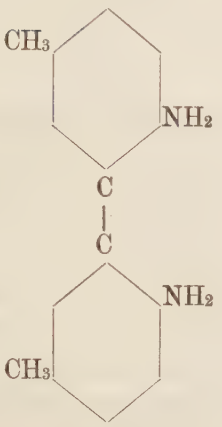
Die Frage nach der Constitution des Ditolyls kann am einfachsten nur durch Oxydation desselben beantwortet werden.

Die Theorie lässt drei verschiedene Bildungsweisen des Tolidins aus *p*-Hydrazotoluol zu. Erstens könnte von beiden Benzolkernen je eins derjenigen Wasserstoffatome an die NH-Gruppe treten, welche zu dieser in der Metastellung sich befinden, zweitens je eines jener, welche die Orthostellung zur NH-Gruppe einnehmen; und durch Combinationen dieser beiden Eventualitäten resultirt als dritter möglicher Fall derjenige, bei welchem die Hydrazoverbindung sich in ein unsymmetrisches Tolidin verwandelt und zwar so, dass in dem einen Benzolkern die NH_2-Gruppe zur Kohlenstoffbindestelle in der Ortho-, in dem anderen in der Metastellung steht.

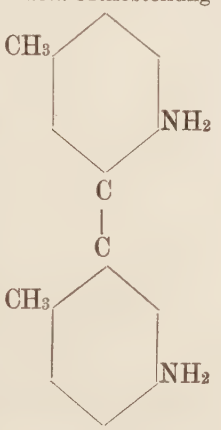
I.
In Meta-



II.
In Ortho-



III.
In Meta-Orthostellung



Von den Kohlenwasserstoffen, welche diesen Basen zu Grunde liegen, müsste bei der Oxydation:

o-Ditolyl (I.) die zweibasische Diphensäure, beziehungsweise — bei vollständiger Oxydation des einen Benzolrestes — Phtalsäure,

m-Ditolyl (II.) eine neue zweibasische Dimetadiphenyldicarbonsäure und endlich

o-m-Ditolyl (III.) Isodiphensäure liefern.

Die beiden letztgenannten Säuren würden bei fortgesetzter Oxydation Isophtalsäure ergeben.

Diese Frage konnte ich leider nicht zur Entscheidung bringen, da ich nur geringe Mengen des Kohlenwasserstoffes unter Händen hatte. Durch Chromsäure und Eisessig wird der Kohlenwasserstoff nur sehr wenig angegriffen; ich erhielt neben viel unverändertem Ditolyl braune, unreine Massen.

Eine Oxydation mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure ergab eine Säure vom Schmelzpunkt 273 °. Sie stellt ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver dar.

II. Orthoazotoluol.

$$C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} (^2)\,CH_3 & & CH_3\,(^2) \\ (^1)\,N & = & N\quad (^1) \end{matrix} \right\} C_6H_4$$

Diese Verbindung wurde von verschiedenen Chemikern ganz auf dieselbe Weise erhalten, wie das Paraazotoluol.

Petriew*) gewann sie aus Orthonitrotoluol durch Reduktion mit Natriumamalgam oder Zinkstaub und Natronlauge, Hoogewerff und van Dorp**) erhielten sie neben Ammoniak und Oxalsäure durch Oxydation von Orthotoluidin und Chamäleonlösung.

Meine Beobachtungen der Eigenschaften dieses Azotoluols stimmen mit denen Hoogewerff's und van Dorp's überein. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 55 °, während Barsilowsky ihn bei 137 ° angiebt.

Von der Paraverbindung unterscheidet sich die Orthoverbindung durch ihre Leichtlöslichkeit in Alkohol.

Am raschesten führt auch hier die Methode mit Zinkstaub und Natronlauge in alkoholischer Lösung zum Ziel. Doch ist hierbei die Einwirkung des Reductionsgemisches eine noch intensivere, als bei der Paraverbindung, indem die Masse von selbst in's Sieden geräth. Nach 3—4 Stunden ist alles Nitrotoluol umgewandelt und man hat das gebildete Azotoluol in der alkoholischen Lösung.

*) Dissertation (russisch), Odessa (1872) 56.
**) Ber. der deutschen chem. Ges. 11, 1203.

Man filtrirt vom Zink ab, das sich als fester Kuchen am Boden des Kolbens abgesetzt hat und mehrmals zur Gewinnung weiterer Mengen Azotoluols mit Alkohol extrahirt werden muss. Schliesslich wird der Alkohol abgedampft und das zurückbleibende, rothe Oel destillirt, welches alsdann in der Vorlage krystallinisch erstarrt und aus verdünntem Alkohol oder Aether in schönen, gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden kann.

Herr Dr. Fock hatte die Liebenswürdigkeit, die Krystalle zu messen und theilt mir darüber Folgendes mit:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 2{,}2254 : 1 : 1{,}7077$$
$$\beta = 78^0\ 56'.$$

Beobachtete Formen: o P (001), 4 $\breve{P}\infty$ ($\bar{4}01$).
— P (111), + P ($\bar{1}11$).

Dunkelrothbraun gefärbte Krystalle, tafelförmig nach der Basis.

	Beobachtet:	Berechnet:
(001) : ($\bar{4}01$)	= 82° 14′	—
($\bar{1}11$) : (001)	= 65° 6′	—
($\bar{1}11$) : ($\bar{4}01$)	= 64° 50′	—
(111) : (001)	= 52° 38′ ca.	52° 45′
(111) : ($40\bar{1}$)	= 75° 40′	75° 42′
(111) : ($\bar{1}1\bar{1}$)	= 87° —′ ca.	86° 54′
($\bar{1}11$) : ($11\bar{1}$)	= 67° 50′ ca.	68° 21′
($\bar{1}11$) : (111)	= 43° 30′ ca.	42° 26′

Spaltbar deutlich nach ($\bar{4}01$).

Optische Axenebene = Symmetrieebene.

Durch die Basis gesehen, tritt eine Axe aus, circa 13^0 gegen die Normale zu dieser Fläche geneigt. Auch ein Zwilling nach der Basis wurde beobachtet.

Analyse:

0,2579 gr. Subst. gaben 0,7579 CO_2 und 0,1511 H_2O.

		Berechnet:	Gefunden:
C	=	80,000	80,146
H	=	6,666	6,673
N	=	13,334	—
		100,000	

Orthohydrazotoluol.

$$C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} (^2)\,CH_3 & (^2)\,CH_3 \\ (^1)\,NH & -(^1)\,NH \end{matrix} \right\} C_6H_4$$

Petriew*) erhielt diese Verbindung durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Azotoluol. Ich stellte sie ebenso dar, wie die entsprechende Paraverbindung.

Man löst die Azoverbindung in Alkohol auf, giebt einige Tropfen concentrirten Ammoniaks zu und leitet Schwefelwasserstoff ein. In ganz kurzer Zeit ist die Einwirkung vollendet, indem eine plötzliche Krystallausscheidung stattfindet, so dass die ganze Masse zu einem Brei glänzender Blättchen erstarrt. Man kocht auf, wobei sich der ausgeschiedene Körper löst und — ebenso, wie bei der Paraverbindung — Dunkelfärbung und eine plötzliche Fällung von Schwefel eintritt. Von diesem wird heiss abfiltrirt und im Filtrat krystallisirt die Hydrazo-

*) Ber. d. d. chem. Ges. 6. 557.

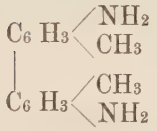
verbindung beim Erkalten in glänzenden, gelblich gefärbten Blättchen aus, die abgesaugt und durch Waschen mit wenig kaltem Alkohol und Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel farblos werden und einen Perlmutterglanz annehmen. Die Verbindung schmilzt bei 146 °, wobei sie sich roth färbt und anscheinend zersetzt.

Analyse:

0,2768 gr. Subst. gaben 0,8026 CO_2 und 0,1894 H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C =	79,245	79,155
H =	7,547	7,915
N =	13,208	—
	100,000	

Orthotolidin.



Diese Verbindung wurde zuerst von Petriew dadurch erhalten, dass er Unterchlorigsäureanhydrid in eine ätherische Lösung von *o*-Hydrazotoluol einleitete.

Ich stellte dieselbe dar, indem ich die alkoholische Lösung der Azoverbindung mit Zinnchlorür (ungefähr während einer Stunde) so lange erwärmte, bis eine herausgenommene Probe sich auf Zusatz von Wasser nicht mehr trübte. Dann wurde der Alkohol abdestillirt, die zurückbleibende Masse mit Wasser versetzt und das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt.

Da sich eventuell bei zu energischer Einwirkung der Zinnchlorürlösung durch Sprengung der — N = N — -Gruppe etwas Orthotoluidin gebildet haben kann, so ist es nöthig, die Base durch Behandeln mit Wasserdampf davon zu befreien.

Im Destillationsrückstand hat man nun das Orthotolidin, das nur abfiltrirt und aus Alkohol krystallisirt zu werden braucht. Auch die Hydrazoverbindung ist zur Darstellung des Orthotolidins sehr geeignet, da sich Orthohydrazotoluol leicht in verdünnter und concentrirter Salzsäure löst, indem sich dabei salzsaures Orthotolidin bildet, dessen Lösung violett gefärbt ist. Man filtrirt heiss und im Filtrat scheidet sich beim Abkühlen, wenn die Lösung concentrirt genug ist, das Salz in Blättchen ab, die stark in allen Farben schimmern.

Die Base selbst fällt aus ihrer Lösung in Form perlmutterglänzender Blättchen, die den Schmelzpunkt 112° haben. Sie ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich. Diese Angaben stimmen mit denen Petriew's*) überein.

Analyse:

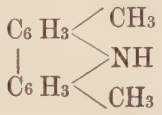
0,2328 gr. Substanz gaben 0,6737 CO_2 und 0,1619 H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C =	79,245	78,909
H =	7,547	7,688
N =	13,208	—
	100,000	

*) Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 6, 557.

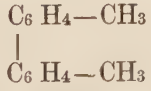
Wenn man nach der Einwirkung von Zinnchlorür auf Orthoazotoluol den Alkohol abdestillirt und den Rückstand mit Wasser versetzt, so scheidet sich auf der Oberfläche ein braunes Oel ab. Dieses geht mit Wasserdampf sehr leicht über und erstarrt in der Vorlage zu einer festen gelblich gefärbten Masse, die beim Krystallisiren aus verdünntem Alkohol feine lange Nadeln liefert und ebenso wie diese den Schmelzpunkt 59° besitzt.

Zur quantitativen Untersuchung reichte das Material nicht aus. Die Verbindung, die vollkommen indifferente Eigenschaften besitzt, enthält Stickstoff und ist möglicherweise dadurch entstanden, dass aus der schon gebildeten Dyphenylbase durch weitere Reduktion Ammoniak abgespalten und ein carbazolartiger Körper z. B.



gebildet worden ist.

Ditolyl aus Orthotolidin.



Dieser Kohlenwasserstoff wurde ebenso und unter denselben Versuchsbedingungen erhalten, wie das Ditolyl aus Paratolidin.

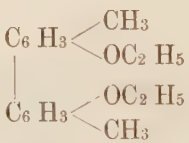
Doch wird die Ausbeute hierbei sehr verringert durch die Bildung eines gelben Körpers, der in Alkohol kaum löslich ist und von Herrn Oscar Müller näher, jedoch

ohne wesentliches Resultat, untersucht wurde. Die Verbindung krystallisirt aus Eisessig in goldgelben bei 287 ° schmelzenden Nadeln. Die vollständige Elementaranalyse dieses stickstoffhaltigen Körpers ergab Zahlen, die keinen sicheren Schluss auf dessen Zusammensetzung ziehen liessen.

Herr Oscar Müller erhielt eine ganz analoge Substanz bei derselben Reaktion aus derjenigen Diphenylbase, die dem Orthoazoaethylbenzol entspricht. Es ist nun auffallend, dass die Basen aus Paraazoaethylbenzol und Paraazotoluol keine Spur eines ähnlichen Körpers erzeugen.

Ausserdem erhielt Herr Oscar Müller beim Behandeln von Orthotolidin mit salpetriger Säure und Alkohol eine indifferente stickstofffreie und sauerstoffhaltige Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 156 ° liegt und deren Analyse die empirische Zusammensetzung $C_{18}H_{22}O_2$ erfordert.

Sehr wahrscheinlich ist in der Base an Stelle der NH_2-Gruppen OC_2H_5 getreten und ein Körper von folgender Constitution entstanden:



Wenn man von der oben erwähnten gelben Verbindung abfiltrirt und den Alkohol abdestillirt, so hinterbleibt ein Oel, das mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist und mit Aether aufgenommen wird.

Der so gewonnene Körper enthält keinen Stickstoff, ist ein schwach gelb gefärbtes Oel und stellt sehr wahrscheinlich das gewünschte Ditolyl dar. Der Siedepunkt liegt bei 280—281 °.

Oxydation des Ditolyls aus Orthotolidin.

Die Ausbeute an Kohlenwasserstoff war, wie schon erwähnt, durch die unerwartete Bildung jenes gelben Körpers, eine sehr geringe. Ich hatte nur 0,8 gr. Substanz zur Verfügung. Es schien mir daher wichtiger, unter Vernachlässigung der Elementaranalyse die Oxydation des Kohlenwasserstoffs auszuführen, um sichere Anhaltspunkte über die Constitution desselben zu gewinnen.

Die Oxydation wurde mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure bewerkstelligt; nach Verlauf eines Tages war dieselbe vollendet. Beim Erkalten der Flüssigkeit setzte sich eine weisse, in Wasser schwer lösliche Säure ab, die erst über 300 ° schmolz, sublimirte und alle sonstigen charakteristischen Eigenschaften der Isophtalsäure zeigte.

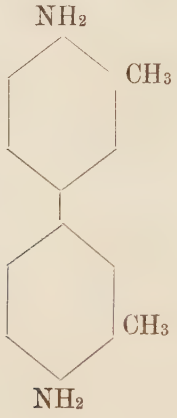
Die Analyse bestätigte die qualitative Untersuchung.

0,1491 gr. Substanz gaben 0,3152 CO_2 und 0,0520 H_2O

	Berechnet:	Gefunden:
C =	57,831	57,652
H =	3,614	3,868
O =	38,555	
	100,000	

Da das Orthohydrazotoluol sich wahrscheinlich der Analogie nach wie Hydrazobenzol verhält und bei der Behandlung mit Säuren in ein Tolidin übergeht, bei welchem die beiden Amidogruppen sich wie beim Benzidin in der Parastellung zur Verbindungsstelle der beiden

Benzolreste befinden, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass die Constitution folgende ist:



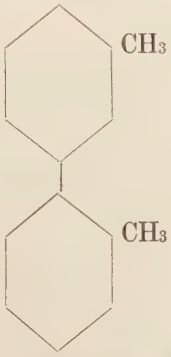
Dem Ditolyl würde demnach die Formel

zukommen.

Dieses wird auch dadurch wahrscheinlich gemacht, dass bei der Oxydation anscheinend glatt Isophtalsäure entsteht. —

Doch ist damit immerhin noch nicht der Fall ausgeschlossen, dass in dem einem Kern dasjenige Wasserstoffatom, das zur NH-Gruppe sich in der Metastellung befindet, austritt und eine andere Kohlenstoffbindung veranlasst. Die dadurch entstehende Base und der letzterer zu Grunde liegende Kohlenwasserstoff würden dann den folgenden Formeln entsprechen:

Tolidin



Ditolyl.

Ein solches Ditolyl wäre dasselbe wie das aus Orthotoluol-azo-metatoluol erhaltene, welches auf Seite 31 beschrieben ist.

III. Ueber Orthotoluol-azo-paramido-metatoluol.

$$C_6H_4\begin{cases} CH_3\ (^2) \\ N\quad (^1) \end{cases} = \begin{matrix} NH_2\ (^4) \\ CH_3\ (^3) \\ N\quad (_1) \end{matrix}\Bigg\} C_6H_3.$$

Das zur Untersuchung dienende Material hatte ich theilweise der Güte des Herrn Dr. R. Nietzki in Biebrich zu verdanken und theilweise selbst nach der von ihm gegebenen Vorschrift dargestellt*).

Danach leitet man durch das auf einer gesättigten Kochsalzlösung schwimmende Orthotoluidin einen mässig raschen Strom salpetriger Säure. Das Gas wird lebhaft absorbirt und in kurzer Zeit ist das Toluidin in ein tiefbraunes, dickflüssiges Oel verwandelt. Man überlässt dasselbe einige Stunden sich selbst, wäscht es dann mit Wasser und kocht es schliesslich wiederholt mit verdünnter Salzsäure aus. Aus den heiss filtrirten Auszügen scheidet sich, namentlich, wenn man denselben noch etwas concentrirte Salzsäure zusetzt, das salzsaure Salz aus, aus dem man mit Ammoniak die freie Base erhält.

Diese krystallisirt aus Benzol in gut ausgebildeten, dunkel gefärbten Krystallen, die einen schwarzblauen Flächenschimmer zeigen und bei 100 ° schmelzen.

*) Ber. d. d. chem. Ges. 1877, 832.

Die Krystallmessung hat Herr Dr. Fock gütigst übernommen:

Monosymmetrisch, hemimorph.

$a : b : c = 1{,}0416 : 1 : 1{,}3268$

$\beta = 89^0\ 47'$

An den aus Benzol erhaltenen Krystallen wurden folgende Flächen beobachtet:

$\infty P\ (110),\ -P\infty\ (101),\ +\frac{1}{2}P\infty\ (\bar{1}02).$

Die Krystalle waren meist etwas verzerrt, die besser ausgebildeten von kurz prismatischem Habitus. Die Prismenflächen waren recht gekrümmt, so dass die angegebenen Constanten nur als angenähert gelten können.

	Beobachtet:	Berechnet:
$110 : 1\bar{1}0$	$92^0\ 20'$	—
$110 : 101$	$56^0\ 57'$	—
$\bar{1}02 : (101)$	$84^0\ —'$	—
$\bar{1}02 : \bar{1}10$	$68^0\ 25'$ appr.	$68^0\ 26'$

Analyse:

0,2535 gr. Substanz gaben 0,6934 CO_2 und 0,1627 H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C =	74,666	74,634
H =	6,666	7,099
N =	18,666	—
	99,998	

Die

Acetylverbindung

$$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{ll} & NH\,(C_2H_3O)\,(^4) \\ CH_3\,(^2) & CH_3\,(^3) \\ N\,(^1) & =N\,(^1) \end{array} \right\} C_6H_3$$

wird durch Erwärmen von Amidoazotoluol mit Essigsäureanhydrid am aufsteigenden Kühler dargestellt. Das Reaktionsprodukt wird aus Alkohol, in dem es leicht löslich ist, krystallisirt und so in Form feiner, zarter Nadeln von ziegelrother Farbe und vom Schmelzpunkt 185° erhalten.

Analyse:

0,2979 gr. Substanz gaben 0,7522 CO_2 und 0,1715 H_2O.

		Berechnet:	Gefunden:
C	=	71,910	72,091
H	=	6,367	6,394
N	=	15,730	—
O	=	5,992	—
		100,000	

Orthotoluol-azo-metatoluol.

$$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{ll} CH_3\,(^2) & CH_3\,(^3) \\ N\,(^1) & =N\,(^1) \end{array} \right\} C_6H_4.$$

Je 5 gr. der Amidoazoverbindung wurden in einem kleinen Kolben, der bei Beginn der Reaktion durch Eis abgekühlt wurde, mit einer Lösung von salpetriger Säure in Alkohol übergossen. Die Krystalle lösten sich theil-

weise mit tiefrother Farbe darin auf. Der Versuch muss so geleitet werden, dass nur eine langsame, aber stetige Stickstoffentwicklung möglich ist.

Nach Verlauf eines Tages war diese zu Ende; der Alkohol wurde abdestillirt, das zurückbleibende tiefroth gefärbte Oel in Wasser gegossen, welches mit etwas Natronlauge versetzt war, um etwa gebildete Phenole zu fixiren, und destillirt. Es ging hierbei ein rothes Oel über, das mit Aether aus dem Destillat aufgenommen wurde.

Um allenfalls mit übergangenes, unverändertes Amidoazotoluol zu entfernen, wurde die aetherische Lösung mit verdünnter Salzsäure so lange geschüttelt, bis letztere keine rothe Färbung mehr annahm, und nachher mit Wasser gewaschen.

So erhält man beim Verdunsten des Aethers ein rothes, ziemlich leichtflüssiges Oel, das mit Wasserdampf nicht in demselben Grade flüchtig ist, wie *o*-Azotoluol. Es zersetzt sich bei der Destillation und ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Die Verbindung wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und konnte so der Analyse unterworfen werden.

Analyse:

0,2417 gr. Subst. gaben 0,7099 gr. CO_2 und 0,1550 H_2O
0,2544 gr. Subst. gaben 31,0 ^{cc} N bei 26°, 0 C und 749^{mm} Druck.

		Berechnet:	Gefunden:
C	=	80,000	80,099
H	=	6,666	7,033
N	=	13,334	13,309
		100,000	

Einwirkung von Zinnchlorür auf Orthotoluol-azo-metatoluol.

Die Reaktion verläuft genau so wie bei Ortho-azotoluol. Nach und nach klärt sich die Lösung und eine herausgenommene Probe giebt dann auf Zusatz von Wasser keine Trübung mehr. Die Einwirkung ist als vollendet zu betrachten.

Wird nun der Alkohol abdestillirt, so hinterbleibt eine weisse, krystallinische Masse, die auf dem Filter gesammelt und mit wenig Wasser gewaschen wurde. Dieselbe wurde hierauf in viel Wasser gelöst und in diese Lösung, die das Zinndoppelsalz der entstandenen Base enthielt, zur Fällung des Zinns Schwefelwasserstoff eingeleitet. Im Filtrat vom Schwefelzinn wurde die Base durch Ammoniak in Freiheit gesetzt. Sie fällt anfangs als weisser, flockiger, wie Chlorsilber aussehender Niederschlag, der sich aber rasch in eine zähe, gummiartige Masse verwandelt.

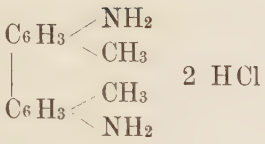
Die Base hat sehr unerquickliche Eigenschaften, verharzt beim Stehen an der Luft, klebt an den Wänden des Gefässes an und es ist deshalb schwer damit zu operiren. Sie ist nicht krystallisationsfähig und in keine analysirbare Form zu bringen. Ich musste mich deshalb mit der Analyse des salzsauren Salzes begnügen.

Dieses krystallisirt aus Wasser, in welchem es leicht löslich ist, in seideglänzenden Nadeln, die an der Luft eine grünliche Farbe annehmen.

Es enthält kein Krystallwasser.

0,2672 gr. Substanz gaben 0,2683 gr. AgCl entsprechend 24,839 % Cl.

Die Formel



verlangt 24,912 % Cl.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt in Blättchen und ist in Wasser sehr schwer löslich.

Zum Zwecke der Darstellung des diesem *o-m*-Tolidin zu Grunde liegenden

Ditolyls

wurde die Base mit einer Lösung von salpetriger Säure in Alkohol übergossen. Die fast sofort beginnende Stickstoffentwickelung darf nicht zu heftig werden, da sonst ausserordentlich leicht ein Verharzen der ganzen Materie eintritt.

Ist die Gasentwickelung zu Ende, so wird der Alkohol abdestillirt und das zurückbleibende Oel mit Wasserdampf übergetrieben. In der Vorlage sammelt sich ein schwach gelblich gefärbtes Oel an. Dasselbe ist frei von Stickstoff, ist in Alkohol und Aether leicht löslich und hat den Siedepunkt 270 °.

Die Elementaranalyse gab Werthe, die genau auf die Zusammensetzung eines Ditolyls passen.

Analyse:

0,2006 gr. Subst. gaben 0,6788 CO_2 und 0,1440 H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C =	92,308	92,273
H =	7,692	7,976
	100,000	

Oxydation des Ditolyls.

Der Kohlenwasserstoff (0,8 gr.) wurde mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure 2—3 Tage oxydirt, bis das Gemisch eine constante grüne Farbe annahm. Beim Erkalten schieden sich weisse Körner einer Säure ab, die auf dem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen wurden. Die Säure ist in Wasser sehr schwer löslich und wurde nach Constatirung ihrer weiteren charakteristischen Eigenschaften — Schmelzpunkt über 300°, Sublimation, ausgeprägtes Krystallisationsvermögen — als Isophtalsäure erkannt.

Wegen der geringen Quantität der erhaltenen Säure wurde das Barytsalz dargestellt und analysirt.

I. 0,1207 gr. des lufttrockenen Salzes verloren, bei 170° bis zum constanten Gewicht erhitzt, 0,0186 gr. H_2O.

II. 0,1021 gr. des bei 170° getrockneten Salzes gaben 0,0790 gr. $BaSO_4$ = 0,04645 Ba.

	Berechnet:	Gefunden:
($C_8H_4O_4$)	54,49	—
Ba	45,51	45,494
	100,00	
3 H_2O	15,21	15,410

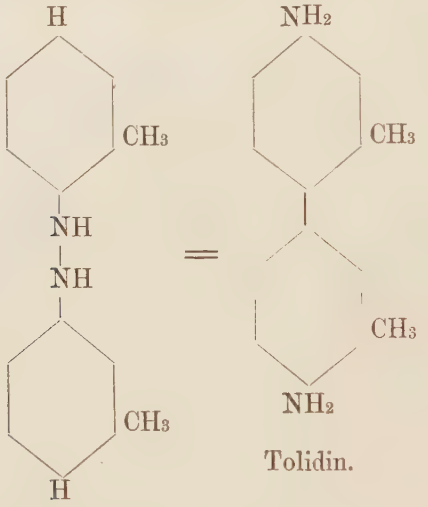
Hätte die Oxydation des Ditolyls, wie ich hoffte, die von Fittig*) entdeckte zweibasische Isodiphensäure geliefert, so wäre die Constitution des Kohlenwasserstoffs scharf bewiesen. Doch glaube ich, dass auch die Bildung der Isophtalsäure, die ja durch weitere Oxydation aus der Isodiphensäure entsteht, volle Beweiskraft für die Constitution des Ditolyls hat.

Vergegenwärtigen wir uns den ganzen Prozess bis zur Bildung des Kohlenwasserstoffs, so werden wir zu dem Schluss kommen, dass die Bildung der Isodiphensäure resp. Isophtalsäure von vornherein zu erwarten war.

Als Ausgangsprodukt diente das aus Orthotoluidin und salpetriger Säure entstehende Orthotoluol-azo-paramido-metatoluol, welches aus der Umlagerung der primär entstehenden Diazoamidoverbindung hervorgeht:

*) Annalen 193, 155.

Durch Abspaltung der Amidogruppe erhalten wir das unsymmetrische Orthotoluol-azo-metatoluol. Die erste Wirkung des stark sauren Zinnchlorürs darauf wird die Bildung der Hydrazoverbindung sein, die aber sofort, gleichsam in statu nascendi, durch die Salzsäure in die isomere Diphenylbase umgelagert wird.



Hydrazotoluol

Tolidin.

Es ist leicht ersichtlich, dass aus einem so constituirten Tolidin nach Eliminirung der Amidogruppen bei nachheriger Oxydation Isodiphensäure, beziehungsweise Isophtalsäure entstehen muss.

IV. Ueber Paradichlorazobenzol.

$$C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} Cl\,(^4) & Cl\,(^4) \\ N\,(^1) = & N\,(^1) \end{matrix} \right\} C_6H_4$$

Diese Verbindung wurde durch Eintragen von Paradichlorazoxybenzol in rauchende Schwefelsäure dargestellt (Heumann).*)

Man überlässt die Mischung einen Tag sich selbst und versetzt hierauf mit Wasser: der dadurch ausfallende Niederschlag wird auf dem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und nachher mit Natronlauge behandelt. Hierbei gehen nur Spuren eines Oxyazobenzols in Lösung. Der Rückstand, aus Alkohol umkrystallisirt, liefert reines Paradichlorazobenzol.

Die Ausbeute ist eine recht befriedigende, indem ich zum Beispiel aus 3 gr. der Azoxyverbindung 1,8 gr. reine Azoverbindung erhielt, die bei 183° schmolz und aus Alkohol oder Chloroform in goldglänzenden Krystallen gewonnen wurde.

*) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 5. 913.

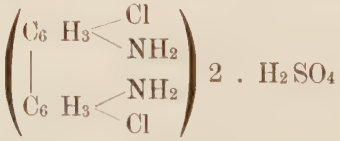
Einwirkung von Zinnchlorür auf Paradichlorazobenzol bei gewöhnlicher Temperatur.

Zu diesem Zweck wurde die Verbindung unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure mit Alkohol und Zinnchlorür übergossen. Nach dreitägigem Stehen war der sonst in Alkohol schwer lösliche Körper in Lösung gegangen. Eine herausgenommene Probe giebt auf Zusatz von Wasser keinen Niederschlag.

Man fällt das Zinn mit Natronlauge, wobei zugleich die entstandene und in Alkohol sehr leicht lösliche Base in Freiheit gesetzt wird. Man filtrirt vom Niederschlag ab, dampft das Filtrat, welches den basischen Körper in Lösung hält, ein und nimmt den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure auf.

Dadurch wird die Base gelöst und von Verunreinigungen, die aus schwarzen Harzen bestehen, getrennt. Auf Zusatz von Ammoniak wird die Base in Form schmutzig grüner Flocken gefällt. Man behandelt abermals mit Schwefelsäure und erhält das schwefelsaure Salz, das sich aus der roth gefärbten Lösung in Blättchen abscheidet. Der rothe Farbstoff, der den Krystallen anhaftet, wird durch heissen Alkohol, in welchem das Salz unlöslich ist, weggewaschen. In reinem Wasser ist es sehr schwer, in saurem dagegen etwas leichter löslich.

Die Analyse lässt die Zusammensetzung eines basischen Salzes vermuthen:



Enthält kein Krystallwasser.

0,2248 gr. des getrockneten Salzes gaben 0,0961 $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
SO_3	14,635 %	14,598 %.

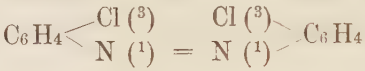
Die Base fällt aus den Lösungen des reinen Salzes in Form eines flockigen, schwach violett gefärbten Niederschlages und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden, dem Benzidin ähnlichen Blättchen vom Schmelzpunkt 60 °.

In concentrirter Schwefelsäure ist die Base mit violetter Farbe löslich, mit Eisenchlorid entsteht eine blutrothe, mit Chlorkalk eine gelbe Färbung.

Es wird noch einer eingehenderen Untersuchung bedürfen, um die Existenz der dem obigen Salz zu Grunde liegenden Base zu erweisen. Einstweilen steht nur fest, dass letztere kein *p*-Chloranilin ist. Möglicherweise ist die Verbindung das gewünschte, gechlorte Benzidin.

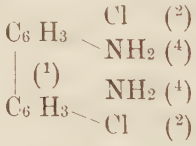
Ist der experimentelle Beweis für diese Vermuthung erbracht, so ist die in der Einleitung erwähnte Behauptung Heumann's, dass das in der Parastelle zur $-N=N-$Gruppe durch Halogen substituirte Azobenzol einer Umlagerung nicht fähig sei, widerlegt.

V. Ueber Metadichlorazobenzol.



Während Paradichlorazoxybenzol beim Eintragen in rauchende Schwefelsäure neben viel Azoverbindung nur Spuren eines Oxyazokörpers liefert, findet bei Metadichlorazobenzol gerade das Entgegengesetzte statt, indem hier neben verschwindend wenig Metadichlorazobenzol fast ausschliesslich ein brauner Azofarbstoff, Metadichloroxyazobenzol, entsteht.

Metadichlorazobenzol geht beim Behandeln mit Zinnchlorür schon in der Kälte quantitativ in das Dichlordiamidodiphenyl vom Schmelzpunkt 163° über:



Laubenheimer*) erhielt diese Base aus der Hydrazoverbindung beim Kochen mit Salzsäure.

*) Ber. d. d. chem. Ges. 8, 1623.

Metadichloroxyazobenzol, das in Natronlauge sehr leicht löslich ist, stellt als Rohprodukt einen schmutzig-braunen Niederschlag dar. Dieser, mit Barytwasser behandelt, löst sich darin unter Zurücklassung von Harzen und sonstigen Verunreinigungen auf. Das Filtrat wird mit Salzsäure versetzt, aufgekocht und der entstandene Niederschlag — ein braunes Harz — auf dem Filter gesammelt.

Die Verbindung wird in heissem Alkohol gelöst und die Lösung so lange mit Wasser versetzt, bis die anfangs entstehende Trübung nicht mehr verschwindet. Durch öfteres Wiederholen dieser Operation wird der Körper gereinigt, der aus Alkohol in braunen Blättchen vom Schmelzpunkt 114—115 ° krystallisirt.

Die Analyse stimmt auf die Zusammensetzung $C_{12} H_8 N_2 Cl_2 O$.

Analyse:

0,2664 gr. Subst. gaben 0,527 CO_2 und 0,0676 H_2O.
0,3041 gr. Subst. gaben 0,3214 AgCl.

		Berechnet:	Gefunden:
C	=	53,933	54,054
H	=	2,996	2,815
Cl	=	26,591	26,146
N	=	10,488	
O	=	5,992	
		100,000	

Die Entstehung dieser Verbindung bildet ein Seitenstück zur Bildung des Oxyazobenzols aus Azoxybenzol*).

*) Wallach und Belli. Ber. d. d. chem. Ges. 13, 525.

Dieses Oxyazobenzol wird durch Reduktionsmittel in Anilin und Paramidophenol gespalten und hat demnach die Constitution:

$$C_6H_5N(1) = N(1)C_6H_4(OH)(4)$$

Aller Wahrscheinlichkeit nach nimmt auch in dem hier vorliegenden gechlorten Oxyazobenzol die Hydroxylgruppe dieselbe *p*-Stellung zur Azogruppe ein und wir hätten somit als Ausdruck dafür folgende Formel:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix} Cl\,(3) & & OH\,(4) \\ N\,(1) & = & N\quad(1) \end{matrix}\right\}C_6H_3.$$

Die Tendenz des Sauerstoffatomes, gerade an dasjenige Wasserstoffatom zu treten, welches in der Parastellung zur Azogruppe sich befindet, ist wohl auch der Grund dafür, dass z. B. aus Paradichlorazoxybenzol nur Spuren eines gechlorten Oxyazobenzols entstehen.

VI. Amidoazobenzol.

$C_6H_5N = N_{(1)}C_6H_4(NH^2)_{(4)}$

wird schon durch Schwefelammonium in Anilin und das bei 140 ° schmelzende *p*-Phenylendiamin gespalten. Es gelang mir nicht, eine Hydrazoverbindung dieses Körpers darzustellen.

Acetylamidoazobenzol.

$C_6H_5N = N_{(1)}C_6H_4(NHC_2H_3O)_{(4)}$

wird dargestellt durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Amidoazobenzol, das sich unter starker Erwärmung darin auflöst. Beim Erkalten scheidet sich das Reaktionsprodukt als eine gelbe, seidenglänzende, strahlige Masse ab, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol krystallisirt wird. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 141 °.

Analyse:

0,2591 gr. Substanz gaben 0,6638 CO_2 und 0,1284 H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C =	70,292	70,204
H =	5,439	5,534
N =		—
O =		—
	100,000	

Acetylamidohydrazobenzol.

$C_6 H_5 NH — NH(1) C_6 H_4 (NHC_2 H_3 O) (4)$

Es ist merkwürdig, dass das Amidoazobenzol durch den Eintritt der Acetylgruppe die Fähigkeit erlangt hat, zwei Wasserstoffatome aufzunehmen und in die Hydrazoverbindung überzugehen.

Leitet man nämlich in die alkoholische und mit Ammoniak versetzte Lösung von Acetylamidoazobenzol Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, so wird die gelbe Lösung vollständig entfärbt und man erhält auf Zusatz von Wasser eine weisse, krystallinische Masse, die, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, schwach gelblich gefärbte, glänzende Blättchen darstellt. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 146°, wobei gleichzeitig die Substanz sich zersetzt.

Analyse und chemisches Verhalten des Körpers lassen ihn als eine Hydrazoverbindung erkennen.

0,2067 gr. Substanz gaben 0,5298 CO_2 und 0,1195 H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	= 69,710	69,859
H	= 6,224	6,434
N	= 17,427	—
O	= 6,639	—
	100,000	

Die Verbindung ist in Alkohol und Aether leicht löslich; sie giebt beim Stehen an der Luft und in Lösung die beiden Wasserstoffatome ab und verwandelt sich allmählig in die Azoverbindung zurück.

Concentrirte Salzsäure erzeugt einen blauen Farbstoff.

Durch Zinnchlorür wird die Verbindung, unter Verlust des Essigsäurerestes, gerade wie Amidoazobenzol zersetzt, indem sich eben Anilin und *p*-Phenylendiamin bildet.

Zusammenstellung der erhaltenen Resultate.

Die bei vorliegender Arbeit erzielten Resultate sind kurz folgende:

1. Die rationellste Darstellungsmethode von Para- und Orthoazotoluol ist die aus Para- resp. Orthonitrotoluol mit Zinkstaub und Natronlauge in alkoholischer Lösung.

2. Die sämmtlichen Tolidine wurden so dargestellt, dass man das Azotoluol in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür behandelte. Es scheint, dass alle Azoverbindungen, welche der Ortho- oder Metareihe angehören, dadurch glatt — analog wie Azobenzol — umgelagert werden.

   Bei substituirten Azokörpern, welche zur Klasse der Paraverbindungen zu rechnen sind, muss man bei gewöhnlicher Temperatur operiren und die Verbindung längere Zeit in Berührung mit dem Reduktionsmittel stehen lassen. Ein Zusatz weniger Tropfen concentrirter Schwefelsäure begünstigt die Reaktion in hohem Grad.

3. Durch Einwirkung von salpetriger Säure und Alkohol auf Paratolidin (aus Paraazotoluol) wurde das gut krystallisirende, bei 91° schmelzende Ditolyl $C_{14}H_{14}$ dargestellt.

4. Ferner wurde das erste unsymmetrische, flüssige Azotoluol,

$$C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} CH_3\,(^2) & \cdot & CH_3\,(^3) \\ N\quad(1) & = & N\quad(1) \end{matrix} \right\} C_6H_4$$

erhalten, welches nach der unter 2. angegebenen Methode in das Tolidin übergeführt wurde. Der ebenfalls flüssige, bei 270° siedende Kohlenwasserstoff, welcher jener Base zu Grunde liegt, liefert bei der Oxydation Isophtalsäure.

5. Das Ditolyl (aus Orthoazotoluol) wird durch saures chromsaures Kali und Schwefelsäure gleichfalls zu Isophtalsäure oxydirt.

6. Para- und Metadichlorazoxybenzol zeigen gegen rauchende Schwefelsäure ein vollständig verschiedenes Verhalten, indem die Paraverbindung fast ausschliesslich in Paradichlorazobenzol und nur spurenweise in die Oxyazoverbindung übergeht, während die Metaverbindung grösstentheils Metadichloroxyazobenzol, einen braunen bei 114—115° schmelzenden Farbstoff, liefert und nur ein ganz geringer Theil in die Azoverbindung umgewandelt wird.

7. Paradichlorazobenzol geht bei der Einwirkung von Zinnchlorür in eine bei 60° schmelzende Base über, die nicht Parachloranilin ist, sondern vielmehr die entsprechende, gechlorte Diphenylbase zu sein scheint.